- (54) INFORMATION RECORDING ME
- (11) 3-42276 (A) (43) 22.2.1991
- (21) Appl. No. 64-178866 (22) 10.7.1989
- (71) TORAY IND INC (72) TOSHIHARU NAKANISHI(2)
- (51) Int. Cl⁵. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To make it possible to delete recorded information at high speed and high sensitivity and besides minimize qualitative deterioration due to repeatability by providing a recording film consisting mainly of four elements such as bismuth(Bi), antimony (Sb), germanium(Ge) and tellurium(Te), with the specified composition of these elements.

CONSTITUTION: A recording film consists mainly of four elements such as bismuth(Bi), antimony (Sb), germanium(Ge) and tellurium(Te). In addition, the composition of these elements is expressed by formula $(Te_xBi_ySb_{1-x-y})_{1-z}(Te_{0.5}Ge_{0.5})_2$ and the values of x,y,z satisfy $0.25 \le x \le 0.6$, $0.5 \le y \le 0.4$, $0.2 \le z \le 0.6$. where x,y,z represent an atomic number ratio respectively. This satisfaction of such a composition does not allow irreversible phase separation or segregation caused by the repeated cycle of recording and deletion to occur easily in terms of crystal structure. Thus it is possible to minimize deterioration of recording and deletion properties due to repetition and at the same time, make the medium highly sensitive and amorphous easily. The crystallization speed is high so that the speed range of 500 nsec or below can easily be attained.

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

- (11) 3-42277 (A) (43) 22.2.1991 (19) JP
- (21) Appl. No. 64-93699 (22) 12.4.1989
- (71) TOYOBO CO LTD (72) TOSHIHIRO KASHIMA(2)
- (51) Int. Cl⁵. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To obtain an optical recording medium which is highly sensitive to a near infrared beam, easily soluble in a solvent and highly durable without toxicity by forming an organic film consisting mainly of a specific maphthacyanine compound on a base.

CONSTITUTION: A film consisting mainly of a naphthalecyanine compound shown by formula I is formed on a base. In the formula, M is one kind of element selected from among S₁, S_n and G_e, X is one or more than two same or different kinds of group selected from among halogen, an alkyl group, an aryl group, an acyl group, an amino group, a substitution amino group, a nitro group, an alkoxy group, a sulfonic acid group, a sulfonylamido group, and a hydroxy group, p is the number of 0 to 2, q is the number of 0 to 4, and a group of an least one kind of Y₁ or Y₂ as expressed by formula II, where n is the number of 3 to 10 and R¹, R² and R³ may be of the same of different kind. AC1 to 12 alkyl group, an alkoxy group, a C6 to 12 aryl group, a C4 or more cycloalkyl group, halogen and a hydroxy group are also shown by the formula.

$$\begin{array}{c|c} \chi_q & & \chi_p \\ \chi_p & & \chi_p \\ \chi_p & & \chi_p \\ \chi_q & & \chi_p \\ \chi_q & & \chi_q \\ & & \chi_q$$

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(11) 3-42278 (A) (43) 22.2.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-175600 (22) 10.7.1989

(71) RICOH CO LTD (72) KAORU TERAMURA(2)

(51) Int. Cl⁵. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To enable writing and deletion of information using a low-energy light source by using a compound consisting of two components such as a copolymer of fluorinated vinylidene - tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene and a copolymer of (metha) acrylic ester for a recording layer.

constitution: A polymer blend consisting of at least, two components such as a copolymer (component 1) of fluorinated vinylidene - tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene and a copolymer (component 2 of (metha) acrylic ester is used for a recording layer. In addition, an optically absorbing material is diffused in the polymer blend or the optically absorbing material is provided in contact with the polymer blend. If the blending ratio of the component 2 to the component 1 is increased, a transition temperature from transparency to opacity becomes low. On the other hand, if the ratio of the component 2 to the component 1 is decreased, the transition temperature tends to become high. For this season, it is recommended to maintain the percentage of the component 1 in the polymer blend compound at 70% or below.

⑩ 日本国特許庁(JP)

10特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-42276

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)2月22日

B 41 M 5/26 G 11 B 7/24

A 8120-5D 6715-2H

715-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

❸発明の名称 情報記録媒体

郊特 願 平1-178866

②出 願 平1(1989)7月10日

@発明者 中西 俊

俊 晴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

堪内

伊発明 者 廣田

草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

塩内

@発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

堪内

勿出 顕 人 東 レ 株 式 会 社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

情報記錄媒体

2. 特許請求の範囲

基板上に形成された記録薄膜にエネルギーピームを照射し、直接又は間接に発生する熱により、上記薄膜の光学特性を変化せしめて、情報の記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜がピスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)およびテルル(Te)の4元素からまされることを特徴とする情報記録媒体。

(Tem Bir Sbi-x-r) i-x (Tto. s Gto. s) .

ただし 0.25 \leq x<0.6

 $0.05 \le y < 0.4$

 $0. \quad 2 \leq z \leq 0. \quad 6$

ここで、×、yおよびzはそれぞれ原子数比を 表わす。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は情報記録媒体に関するもので、特にレーザ光や電子線などのエネルギービームの照射により、情報の記録を行う光カードや光ディスクの 装置などに使用される情報記録媒体に関する。 [従来の技術]

光情報記録媒体の記録方式で、結晶と非晶のような媒体の相変化に伴う光学特性の差を記録に利用する方式は、媒体自体の変形、蒸発による汚染などの問題がなく、保護膜により耐久性を向上させることも可能であり、In-Se系薄膜、Te-Ge系薄膜、Te-Ge系薄膜など種々の材料が提案されている。例えば、Te-Ge-Sn薄膜(Appl. Phys. Lett., 46(8), pl5(1985)、特開昭61-3324など)、Teを主成分とするTesoSbioSeio記録度ではいる。以際のSb-Se膜ではいる。の1529, p2などの閉昭61-145738、\$PiB vol529, p2などの閉昭61-155495、Appl. Phys. Lett., 48(9), p12(1986)など)、Teを主成分とするTe-Ge-Sb合金配録膜(特開昭62-209742など)

、またTe-Sbの2元合金紀録膜(86年応用 物理学会講演集 29a-ZE-3、4)などが 提案されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記従来技術による記録媒体に は次のような問題点があった。

ほど容易ではなく、高速の消去特性と実用的な記録感度を両立させることが困難で組成の微妙な調整を必要とした。

本発明はかかる問題点を改善し、高速かつ高感度に記録消去が可能であり、かつ良好な記録消去 特性を備え、繰返しによる劣化も少なく信頼性の 高い、熱安定性の優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

かかる本発明の目的は、基板上に形成された記録 フェネルギービームを照射し、直接又は間接に発生する熱により、上記薄膜の光学特性を変化せしめて、情報の記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜がピスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)およびテルル(Te)の4元素から主としてなり、かつその組成が、次の一般式で表されることを特徴とする情報記録媒体。

(Te. Bi, Sb;-;-,) ;-; (Teo. 5 Geo. 5); ただし、

- $0.25 \le x < 0.6$
- $0.05 \le y < 0.4$
- $0. 2 \leq z \leq 0. 6$

ここで、x、y および z はそれぞれ原子数比を 表わす。

により進成される。

すなわち、本発明において使用される記録薄膜は、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)およびテルル(Te)の4元素から主としてなり、かつその組成が、一般式(Te、Bi, Sb,-s-,) 1-, (Teo, S Geo, S).

と表した場合、x.y.zの範囲がそれぞれ

- $0.25 \le x < 0.6$
- $0.05 \le y < 0.4$
- $0. \quad 2 \leq z \leq 0. \quad 6$

を満足してなるものである。ここで、x、yおよびzはそれぞれ原子数比を表わす。

かかる組成を満足することにより、結晶構造的 に記録・消去の繰返しに伴なう不可逆的な相分離、 偏折が起りにくく繰返しによる記録、消去特性の 劣化が軽減できるともに、高級度かつ容易に非晶化が可能であり、結晶化速度も早く容易に500 n 秒以下とすることができる。また非晶状態を安定化可能であるとともに、非晶と結晶での光学特性の差である信号コントラストの改善および消去速度を改善することができる。

本発明の媒体組成は後述するような薄膜形成法により容易に均一な構造として得ることができ、 不可逆的な相分離や偏折が起こりにくい構造とな すことができる。

前記一般式において、xが少ない場合には過剰なBiやSbの析出や結晶相の粗大化が生間を生じるなど好ましくなく、多い場合には非晶にななない。yが少ない場合にはあ過ぎると性がのではなどして好ましくなく、多過ぎるとが低下するなどして好ましたが低下するなど好きはない。またzについては、多い場合にはは晶化なない。またなについては、少ない場合にはは晶晶度が低くなり記録の安定性が低下するなど好ま

しくない。

本発明の効果をより好ましく発現させるには、x や y, z はそれぞれ0. $3 \le x \le 0$. 5 5, 0. $1 \le y \le 0$. 3 5. 0. $2 5 \le z \le 0$. 5 5 の範囲であることがより好ましく、y はさらには 0. $1 5 \le y \le 0$. 3 5 がより好ましい。

記録薄膜の膜厚は、特に限定されないが、例えば記録膜の表面と裏面での膜厚干渉効果を利用する場合には、70~120mmの範囲に設定できる。また、記録膜に隣接して、例えばその裏面側に反射層としての役割も持つ冷却層を設ける場合には、約半分の膜厚にして同様な効果を期待できる。

記録薄膜に隣接して、好ましくはその裏面側に 冷却層を設けることができる。

この冷却層は、記録層から生じる熱の拡散を容易にし、記録時の溶融部分の冷却速度を速め、非晶マークの形成を容易にするのに有効である。さらには、金属や金属合金などの光学的に高い反射率を有する材料を用いれば、反射層としての役割

本発明の記録媒体は本来の特性を効果的に発現させるため、基板と記録層の間や媒体の表面等に保護層や、記録層と冷却層の間に拡散防止層が形成できる。

保護層は、SIO2、ZrC、ITO、ZnS、MgF2等の無機膜やそれらの混合膜、紫外線硬化膜等を、蒸着、スパッタ、スピンコート等の方法を用いて形成したり、エポキシやポリカーポネイトなどの樹脂、フィルム、ガラスなどを張合わせたり、ラミネートしても良い。拡散防止層は耐湿熱性や耐酸化性などの効果のみならず、記録層と反射層の間での元素拡散を抑制し特性劣化を押さえる効果があり、保護層と同様な材料が使用できる。

このような保護層および拡散防止層としては、例えば、ZnSとMgF2の混合膜は、耐熱性が良好で、湿熱下での耐久性が優れており、さらには記録と消去の級返しによる記録層の劣化を抑制し、消去特性を改善するなどの効果があり好ましいものである。また、Zr、Ta、Ti及びWか

本発明に用いられる基板としてはポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネイト樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などの高分子樹脂やガラス板、あるいはAL等の金属板が挙げられる。

ら選ばれた少なくとも一種の金属と、ケイ素、酸素及び炭素を含む成分で構成される膜は、各成分の好ましい含有量を上記金属が3~40原子%、Cが5~30原子%、Cが3~40原子%の範囲となすことにより、記録層の膜質劣化や性能劣化を抑制できると共に記録層との接着力を高める効果が期待でき好ましい。

これらの保護層および拡散防止層により、耐久 性や耐吸湿性の向上、記録層の保護コート、基板 からの剥離や盛り上がり等の変形防止、融解、蒸 発、拡散等による媒体の消失防止、等の効果や更 には非晶と結晶の可逆変化を利用する場合の繰返 し性の向上等の効果が期待できる。

[製造方法]

本発明の記録媒体の作製法には種々の方法が挙 げられるが、ここでは一例としてマグネトロンス パッタ法について説明する。

本発明の記録媒体は、1.2mm厚のパイレックスガラス、又は1.2mm厚、13cm直径、1.6 μmピッチのスパイラルグループ付きのポ

リカーボネイト(PC)製の基板を10~150 rpmで回転させ、組成や膜厚の均一化を図りな がら、例えば、保護層、記録層、拡散防止層ある いは冷却層を各々目的に応じて順次積層形成する。 スパッタ条件は、スパッタガスにアルゴンガスを 用い、RF出力数十~1kW、真空度8×10⁻¹ Pa~1×10⁻¹Pa程度の条件範囲で行なった。

保護暦や拡散防止層は、SiO2、ZrC. ITO、ZnS、MgF2や、それらの混合組成のターゲットを用いて、水晶振動子膜厚計でモニターしながら、単独または同時スパッタして形成すれば良い。

記録層はBi、Sb、Te及びBi-Te合金、Sb-Te合金、Te-Ge合金などを水晶膜厚計でモニターしながら同時スパッタして所定組成の記録膜とすることができる。1例として後述の実施例の場合には、真空度5×10⁻¹Paで、20mm がのBi₂Te₃合金ペレットやSbペレットなどを適宜配置したSb₂TeターゲットとTeGeターゲット(1:1組成)をRF出力5

り、これ以外にも光学特性の差を記録に利用する あらゆる用途に適用可能なものである。

[測定法]

① 転移温度

ガラス基板上に作製した記録薄膜上に一対の電 概を設け、その一端に30kQの抵抗を直列に接続する。残る電極と抵抗の両端電圧を測定した。 電圧計で抵抗の両端電圧を測定し、これより薄膜の印加電圧と電流を求め抵抗値を算出する。次に加熱炉を用い、温度制御器で約10℃ /分の速度で基板全体を均一に加熱昇温しながら 抵抗を測定し、高抵抗から低抵抗へ変化する温度 を求め転移温度とする。

② 組成

ガラス基板上に作製した記録薄膜を王水、硝酸等で溶解させ基板から分離させた。この溶液を高周波誘導結合ブラズマ(ICP)発光分光分析法(セイコー電子(株)SPS-1100型)により、各元素の含有量を求め、組成比を算出した。

③ 助的記録·消去特性

0~120W程度で同時スパッタし、各ターゲットの各々に取り付けた水晶振動子膜厚計より得られたスパッタ量と「PC分析で求めた組成比とを対応させ、目的とする薄膜の組成を制御した。ターゲット部材には、他に所定薄膜組成となるように勘案した(Bi、Sb、Te、Ge)の4元素ターゲットを用いても良い。

冷却層はAu、Sb、Sn、Bi、Pb、AI、Ti、Ni、Cr、Hf等の金属やそれらの合金を記録薄膜と同様に形成すれば良い。

これらのスパッタ条件は当然ながら装置により一定ではなく上記以外の条件で作製しても良いことは言うまでもなく、作製方法としても、例えば 真空蒸粉法や電子ビーム蒸發法などの薄膜作製技術を用いて良いことは言うまでもない。

[用途]

このようにして得られた本発明の記録媒体は、 特に光ディスク、光カード、光テープ、光フロッピー、マイクロフィッシュ、レーザCOM等の情報記録媒体として好ましい特性を備えたものであ

PC製のグループ付蓋板上に記録薄膜を形成し たものを試料とした。評価装置は波長830nm の半導体レーザを組み込んだ光へッドとディスク 回転装置及びそれらの制御回路で主に構成されて いる。光ヘッドは回転するディスク基板を通して 記録膜上に閉口数 0. 5の対物レンズでレーザ光 を集光し、基板に刻まれたグループに沿ってトラ ッキングするよう制御されている。記録は1~1 5 m W の記録パワーで、周波数が 0. 2~6 M H 2. 信号のデューティを10~90%とし、消去 パワーは1~15mWの範囲で測定した。線速度 は 0. 5~20m/秒とした。CNRは、記録信 号を 0. 7 m W で再生し、 3 0 k H z のパンド幅 としたスペクトラルアナライザを用いRF信母か ら求めた。消去率は記録と消去後のキャリア信号 の差から求めた。またキャリア周波数位置でのノ イズはその前後のノイズ値より補間で求めた。

③ 活性化エネルギー

"テフロン" (デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン) 基板上に記録膜を形成した後、ナイ

フで膜を剥離させ粉末状試料を調製した。この粉末の結晶化ピーク温度を示差熱分析計(島津製DSC-50)により昇温速度を変えながら測定した。このデータをキッシンジャーブロットして、その勾配から活性化エネルギーEaを算出した。昇温をは5~80℃/分の範囲で変えた。光メモリシンポジウム 85 論文集のNo.3 (21頁) 報告等から、Ea~1.8 e Vで60℃放置で約10年以上の保存性と推定される。「実施例】

本発明を更に実施例に基づいて説明する。 実施例1

製造方法で述べたスパッタ法により、パイレックスガラス基板及びプリグループ付きPC基板の夫々に保護層、記録層、拡散防止層、冷却層を順に形成した。基板は毎分40回転させて組成と膜厚の均一化を図った。

真空度 5 × 1 0 ⁻¹ P a で、差板上に S i O 2 を 2 0 ao! N混合した 2 n S 保護圏を約 1 7 0 n m 形 成した。この上に 2 0 m m ø の B i 2 T e 3 合金

均一な結晶化が確認された。

その後、線速度15m/秒で5.5MHz,デューティ50%、15mWの条件で信号を記録をたころ、0.7mWの再生光強度でCNRが51dBと良好なディジタル記録が可能な値を記録がであった。りからは15m/秒、10.5mWで起音におかった。前記の記録は消去され、消去率は130dBとほとんどのよりには49dB、消去率は30dBとほとんど劣化が見られず良好であった。

前述のごとく同一の線速度で高速に記録と消去を行えることより、記録パルスを消去レベルのパワーに重優して1度の走査で信号の審替えを行う1ビームオーバライトが可能であると推定できる。 実施例2.

記録層を組成が(Teo. 35 B i a. 22 S b o. 43)

ペレットを2個配限したSb』 TeターゲットとTeGeターゲット(1:1組成)を水晶に関したSb』 Teターゲットと 要厚計の値で約2:1の割合となるよう同記録 スパッタした。この記録がは(Teo.32Bio.26Sbo.42)o.64(Teo.36Geo.3)o.36であった。 次いで約230nmのSiOュ 拡散にの記録がある。 次いで約41nmのH f 冷却層を で放びた。 このため 150℃であり常温での記録が体の 熱 この たと は 十分であるとと ところ 1.82eV以上であり は する。 また 以以上が 推 できる。

P C 基板に形成した光記録媒体を、線速度 1 5 m / 秒で 1 0 . 5 m W、線速度 1 1 m / 秒で 1 5 m W、線速度 1 5 m / 秒で 1 0 . 5 m Wの順にレーザ光を連続照射しながらトラック上を 3 回走査し記録層を結晶化(初期化)した。この初期化により記録媒体の反射率は上昇し、ノイズの少ない

o. 74 (Teo.s Geo.s) o. 26 で膜厚を50nm とし、保護層、拡散防止層の膜厚をそれぞれ16 0nm、210nmとし、冷却層をNi-Cr合 金(80:20) で約45nmとした以外は、実 施例1と同様の方法で異なる層構成の媒体を形成 し、本実施例の媒体とした。

この記録媒体の結晶化温度を測定したところ、 約140℃であり実施例1と同様に常温での記録 媒体の熱安定性は十分であると推定できる。

初期化条件を15m/秒、10.5mWとして トラックを2回走査したところ、実施例1と同様 な良好な初期化ができた。

この初期化したトラックに、線速度15m/砂の高速度条件で記録条件を5.5MHz、デューティ50%、15mWとし、消去パワーを11mWとして160回記録・消去を繰返した。その結果、0.7mWの再生光強度で記録後のCNRは50dBと良好であり、消去後の消去率は31dBが得られ、更に繰返しても同様の特性が安定して再現できた。

実施例3

記録層を(イ)は(Teo. 4, Bio. 2, Sbo. 36)
o. 50(Teo. 5 Geo. 5) o. 41、(ロ)は(Teo. 3 Bio. 3, Sbo. 36) o. 6 (Teo. 5 Geo. 5)
o. 4 、とした以外は実施例2と同じ構成と組成の
試料を作製し例定法③の動的記録・消去特性を評価した。

o.s G e o.s) o.ssとして、保護圏、記録圏、および拡散防止圏の間にそれぞれおよそ170nm、51nm、および216nmの厚みで積層した。次いでNiーCr合金(80:20)を約26nm、中間圏を約21nm、更にNiーCr合金を約26nm形成し本実施例の媒体とした。

初期化条件を8m/秒、8.5mWとしてトラックを走査したところ、実施例1と同様な良好な初期化ができた。

線速度8m/秒で、記録を4MHz、デューティ40%、14mWとし消去を8.5mWの条件で120回線返した結果、1mWの再生光強ででいる。関係返した結果で27dBが得られ、良好な記録・消去の級を12m/秒、3.69MHz、デューティ50%、15mWとして120回線返した後、記録条件を回て変として、消去線速度を5~20m/秒の範囲で変えて消去率を測定した。消去のパワーは各線速度を15m/ワーは各線速度を5~20m/秒の範囲速度

比較例1

記録層を(ハ)は(Teos Bios Sbo₂)

0.71(Teos Geos) 0.29、(二)は(Te

0.6 Bio.4) 0.27(Teos Geos) 0.73と

した以外は実施例1と同様な構成でパイレックス
ガラス基板とPCのディスク基板にそれぞれ媒体
を形成した。パイレックスガラス基板で測定した
この媒体の結晶化温度は試料(ハ)、(二)いず
れも110℃以下と大きく低下しており、記録媒体の熱安定性は大巾に低下していると推定される。

次に線速度9m/秒で記録を13mW、4MHz、デューティ50%とし、消去を9mWとして繰返したところ記録が非常に困難となっており、試料(ハ)、(二)いずれも記録のCNRは35dB以下で、消去率は20dB以下であり、繰返しによる改善も見られなかった。

実施例4

保護閣、拡散防止圏および中間層にMgF2を 10mol/A混合した2nS無機膜を用い、記録層の 組成を (Teo.mgBio.gaSbo.42) o.65 (Te

で消去率が最良となるよう最適化した。その結果、例えば線速度18m/砂で消去パワー13mWの場合に消去率が27dB得られ、同様に5~20m/砂いずれの線速度でも26~30dBの消去率が実現できた。この場合、再生光強度は0.7mWとし、記録のCNRは消去線速度によらず約48dBが得られた。

「発明の効果!

本発明による記録媒体は以下に述べるような優れた効果を奏するものである。

① 消去速度が早く、高速での記録・消去が可能な光記録媒体が得られる。

② 低線速度から高線速度まで、記録のCNR、 梢去率が良好かつ安定な光記録媒体が得られる。

③ 転移温度が良好で活性化エネルギーも高く、 熱及び保存安定性に優れた光記録媒体が得られる。

④ 実用的な半導体レーザ出力で記録・消去が可能であり、感度の良好な光記録媒体が得られる。

⑤ 多数回の記録・消去の繰返しでも動作が安定しており、記録感度、記録・消去特性、ノイズ

の増大などの劣化が少ない良好な光記録媒体が得 られる。

特許出願人 東レ株式会社